

DERWENT-ACC-NO: 1987-084066

DERWENT-WEEK: 198712

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Metallisation of ceramic for PCB of  
IC - by baking mixt. of copper cpd., silica, alumina with  
zinc or zinc cpd. at relatively low temp. and reducing

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY[AGEN]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0176588 (August 9, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 62036091 A		February 17, 1987	N/A
004	N/A		
JP 90032235 B		July 19, 1990	N/A
000	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 62036091A	N/A	
1985JP-0176588	August 9, 1985	
JP 90032235B	N/A	
1985JP-0176588	August 9, 1985	

INT-CL (IPC): C04B041/88

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62036091A

BASIC-ABSTRACT:

A mixt. consisting of at least one of CuCO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CuS, CuO and CuCl<sub>2</sub>, at least one of SiO<sub>2</sub> and kaolin, and at least one of Zn and Zn cpds. is coated on the surface of the ceramic, baking at 900-1300 deg.C in oxidising atmos., then reducing the baked layer.

Pref. for forming a metallised layer on the surface of ceramics (silicon nitride, sialon, silicon carbide, aluminium nitride, alumina, zirconia, mullite, beryllia, magnesia, cordierite, etc.) are baked at lower temp. than conventional process, then reduced.

USE/ADVANTAGE - Obtd. metallised layer has electroconductivity, bonding strength, abrasion resistance, and chemical resistance; and is useful for ceramic package, PCB for 12 substrate, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: METALLISE CERAMIC PCB IC BAKE MIXTURE COPPER COMPOUND SILICA  
ALUMINA ZINC ZINC COMPOUND RELATIVELY LOW TEMPERATURE REDUCE

ADDL-INDEXING-TERMS:  
PRINT CIRCUIT BOARD INTEGRATE SIALON KAOLIN SILICON NITRIDE CARBIDE  
ALUMINIUM MULLITE BERYLLIA MAGNESIA CORDIERITE

DERWENT-CLASS: L02 M13

CPI-CODES: L02-J01A; M13-B;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1526U; 1547U ; 1549U ; 1682U ; 1759U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-035189

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-36091

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 04 B 41/88

識別記号 庁内整理番号  
7412-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月17日

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 セラミックスのメタライズ法

⑯ 特 願 昭60-176588

⑰ 出 願 昭60(1985)8月9日

⑱ 発 明 者 江 畑 儀 弘 川西市小花1丁目19番22号  
⑱ 発 明 者 香 山 正 憲 池田市五月丘3丁目4番8号  
⑱ 発 明 者 玉 利 信 幸 池田市五月丘3丁目4番8号  
⑱ 発 明 者 木 下 実 池田市緑丘1丁目2番17号  
⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長  
⑳ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

明 細 書

発明の名称 セラミックスのメタライズ法

特許請求の範囲

① (i)炭酸銅、硫酸銅、硫化銅、酸化銅及び塩化銅の少なくとも1種、(ii)SiO<sub>2</sub>及びカオリンの少なくとも1種、並びに(iii)亜鉛及びその化合物の少なくとも1種からなる混合物をセラミックス表面に被覆し、酸化性雰囲気中900～1300℃で焼付けた後、焼付け層を還元処理することを特徴とするセラミックスのメタライズ法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、セラミックスのメタライズ法に関する。

従来技術とその問題点

セラミックスは、一般に耐熱性、耐磨耗性、絶縁性等に優れているものの、耐衝撃性に劣る為、

構造材料としては、金属との接合体として使用されることが多い。セラミックスと金属とを接合する場合には、予めセラミックス表面をメタライズしておく必要があり、又セラミックスを導電材料として使用する場合にも、その表面をメタライズしておく必要がある。

セラミックスのメタライズ法としては、テレフンケン法、活性金属法、水素化合物法、酸化物ソルダージ法、炭酸銅法等が知られているが、テレフンケン法以外の方法は、ほとんど使用されていない。これは、工程が複雑であるのみならず、得られたメタライズ層の接着強度、耐熱衝撃性、耐化学薬品性等が充分でない場合が多いからである。現在一般的に使用されているテレフンケン法においては、セラミックス表面にモリブデン-マンガン被覆し、非酸化性雰囲気中1400～1700℃程度の高温で焼き付け処理した後、金属メッキを行ない、次いで再度非酸化性雰囲気中

で加熱することにより、安定化したメタライズ層を形成させている。しかしながら、この方法においても、多段階にわたる煩雑な工程が必要であり、加熱温度が高いという欠点が存在する。

本発明者等は、従来技術の上記の如き欠点を解消するべく研究を進めた結果、炭酸銅、硫酸銅、硫化銅、酸化銅及び塩化銅の少なくとも1種と $\text{SiO}_2$ 及びカオリンの少なくとも1種との混合物、或いは該混合物に酸化スズを加えた配合物、該混合物にパラジウム、酸化パラジウム及び塩化白金の少なくとも1種を加えた配合物、又は該混合物に希土類元素及びその化合物の少なくとも1種を加えた配合物をセラミツクスをメタライズする際の被覆材として使用する場合には、比較的低温下の簡易な工程により接着強度、耐熱衝撃性、耐化学薬品性、導電性等の諸物性に優れたメタライズ層がセラミツクス上に形成されることを見出し、これ等の知見に基く発明についてすでに特許

出願済である（特開昭59-207887号、特開昭60-21888号、特願昭59-207685号、特願昭59-269900号、特願昭60-52843号等）。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者は、セラミツクスのメタライズ法につき更に研究を進めた結果、炭酸銅等の銅化合物、 $\text{SiO}_2$ 及びカオリンの少なくとも1種並びに亜鉛及びその化合物の少なくとも1種からなる混合物をセラミツクスの被覆材として使用する場合には、やはり低温下での簡易な操作により、各種の物性に優れ、更に接着強度及び耐摩耗性が著しく向上したメタライズ層が得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、(i)炭酸銅、硫酸銅、硫化銅、酸化銅及び塩化銅の少なくとも1種、(ii) $\text{SiO}_2$ 及びカオリンの少なくとも1種、並びに(iii)亜鉛及びその化合物の少なくとも1種から

なる混合物をセラミツクス表面に被覆し、酸化性雰囲気中900～1300℃で焼付けた後、焼付け層を還元処理することを特徴とするセラミツクスのメタライズ法に係る。

本発明において被覆材として使用する炭酸銅、硫酸銅、硫化銅、酸化銅及び塩化銅は、いずれも通常粉末の形態で用いる。粉末の粒度は、特に限定されないが、通常100 $\mu\text{m}$ 以下程度より好ましくは50 $\mu\text{m}$ 以下である。

$\text{SiO}_2$ 及びカオリンも、粉末として使用することが好ましく、その粒度は、上記銅化合物の場合と同様である。

本発明においては、被覆材として亜鉛及びその化合物の少なくとも1種を併用することが必要であり、このことによりメタライズ層の接着強度及び耐摩耗性が著しく向上する。亜鉛化合物としては、例えば酸化亜鉛、炭酸亜鉛、リン酸亜鉛、塩化亜鉛、シアン化亜鉛、硫化亜鉛、水酸化亜鉛、

亜鉛化合物等を挙げることができる。亜鉛及びその化合物も、粉末として使用することが好ましく、その粒度は、前記銅化合物の場合と同様である。

本発明法で用いる被覆材における各成分の使用割合は、炭酸銅、硫酸銅、硫化銅、酸化銅及び塩化銅の少なくとも1種80～30重量%程度、 $\text{SiO}_2$ 及びカオリンの少なくとも1種5～30重量%程度（好ましくは8～20重量%）、亜鉛及びその化合物の少なくとも1種3～60重量%程度（好ましくは5～30重量%）とするのが適当である。 $\text{SiO}_2$ 及び／又はカオリンが5重量%未満の場合には、メタライズ層表面の平滑性及び光沢が不十分となることがあり、一方30重量%を上回る場合には、メタライズ層の導電性が低下する傾向があるので好ましくない。また、亜鉛及びその化合物の少なくとも1種が3重量%未満又は60重量%を上回る場合には、メタライズ層の接着強度が十分に向上しないので、いずれも好

ましくない。

本発明方法は、通常以下の様にして実施される。上記の組成を有する被覆材を粉末状態で又はペースト化して、メタライズ層を形成すべきセラミックス表面に撒布又は塗布して被覆する。ペースト化する場合に、粉末混合物に適宜バインダー及びその溶剤、例えばバルサム、スクリーンオイル等を適量加えればよい。セラミックスに対する被覆量は、特に限定されず、所望のメタライズ層の厚さに応じて適宜決定される。次いで、被覆されたセラミックスを酸化性雰囲気中で加熱し、被覆層を焼付ける。酸化性雰囲気としては、特に限定されないが、特殊なものを使用する必要はなく、空気、空気と酸素との混合気等を使用すればよい。加熱条件は、セラミックスの形状及び寸法、被覆材の組成及び被覆量等により変り得るが、通常900～1300℃程度で5～60分間程度加熱する。かくして、酸化銅以外の銅化合物は酸化銅

となり、亜鉛及び／又は酸化亜鉛以外の亜鉛化合物は酸化亜鉛となつて、酸化銅及び酸化亜鉛を主体とし且つ $SiO_2$ 及び／又はカオリン粉末を含有する被膜がセラミックスに密着する。この際、酸化銅の融液の一部がセラミックス内に浸透するので、得られるメタライズ層の接着強度が向上する。又、亜鉛及び／又はその化合物の併用により、メタライズ層の接着強度が著しく改善されるのみならず、耐磨耗性も大きく改善される。更に、 $SiO_2$ 及び／又はカオリンの使用により、メタライズ層の均一性、表面の平滑性及び光沢が著しく高められる。加熱温度が900℃未満の場合には、セラミックス内への酸化銅融液の浸透が充分でない為、接着強度が不十分となり、一方1300℃を上回る場合には、被覆層の粘性が低下して、流出する危険性がある。

次いで、上記の如くして焼付け層を形成されたセラミックスを還元処理する。還元方法は、酸化

銅及び酸化亜鉛が銅及び亜鉛に還元されるならば、特に限定されない。代表的な還元処理方法としては、水素雰囲気、一酸化炭素雰囲気等の還元性雰囲気中での加熱、エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類、石油ベンジン、ホルムアルデヒド等の還元性溶媒への浸漬、ジメチルアミンボラン水溶液への浸漬等を挙げることができる。還元性雰囲気中で加熱する場合の温度は、焼付け層の分解、変質等を防ぐために前記焼付け温度よりも低いことが好ましく、通常200～900℃程度とし、時間は通常5～60分間程度とする。また、還元性溶媒への浸漬による場合は、セラミックスを通常200～500℃程度好ましくは300℃前後に加熱後上記還元性溶媒に10～60秒間程度浸漬すれば良い。また、ジメチルアミンボラン水溶液への浸漬による場合は、セラミックスを通常40～60℃程度に加熱後、該水溶液に10～60秒間程度浸漬すれば良い。

上記還元処理により極めて優れた導電性を有する銅-亜鉛を主体とするメタライズ層がセラミックス表面に形成される。このメタライズ層表面には、通常、亜鉛の結晶が認められる。

斯くしてメタライズされたセラミックスには、必要に応じて、常法例えばろう接等により、各種金属を容易に接合することができる。

本発明によりメタライズできるセラミックスとしては、特に限定されず、例えば窒化珪素、サイアロン、炭化珪素、窒化アルミニウム等の非酸化物系セラミックス、アルミナ、ジルコニア、ムライト、ベリリア、マグネシア、コーズライト等の酸化物系セラミックスを挙げることができる。

#### 発明の効果

本発明によれば、従来法に比べて低温で焼付け後、還元処理するという極めて簡便な操作で、セラミックス表面にメタライズ層が形成できる。得られたメタライズ層は、導電性に優れ且つ接着強

度、耐磨耗性及び耐化学薬品性が極めて高く、またメタライズ層の均一性、特に表面の平滑性及び光沢に優れているので、商品価値が高い。

本発明によりメタライズされたセラミックスは、上記の如き性能を有するので、セラミックスパッケージ、IC基板のプリント配線等の電子部品、セラミックスを用いた耐磨耗性部品、耐熱性部品等に好適に使用できる。

#### 実施例

以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

##### 実施例 1

酸化銅粉末（粒度 $5\mu\text{m}$ ）60重量部に対してカオリン粉末（粒度 $5\mu\text{m}$ ）10重量部、酸化亜鉛粉末（粒度 $5\mu\text{m}$ ）30重量部及びバルサム10重量部を混合してペースト状とし、これを平板正方形の窒化珪素、サイアロン、炭化珪素、アルミナ及びジルコニアの夫々の焼結体の表面に

$0.1\text{g}/\text{cm}^2$  塗布した。次いで、電気炉を用いて空気中にて各焼結体を $1100^\circ\text{C}$ で20分間焼成し、焼付け被覆層を形成した。引続き焼成したものを乾燥器中で $50^\circ\text{C}$ に加熱した後、ジメチルアミンボランの5%水溶液中に浸漬した。これによつて焼付け被覆層が還元され、金属銅—亜鉛を主体とするメタライズ層が形成された。下記第1表に還元前後における電気抵抗値（電圧 $1000\text{V}$ ）を示す。還元後のメタライズ層は、極めて優れた導電性を有していることが明らかである。

上記で形成されたメタライズ層の耐磨耗性を調べるため、メタライズ層の表面をサンドペーパーで摩擦したところ、殆んど傷が付かず、耐磨耗性が著しく向上していることが判った。

かくして得たメタライズ層を有する各セラミックスと銅片とを銀ロウを用いてロウ接し、秤量 $2\text{ton}$ 、及び荷重速度 $5\text{mm}/\text{min}$ の引張試験機を用いて、メタライズ層の接着強度を測定したところ、

第1表に示す如く、いずれも極めて強く接着されていることが判明した。

第 1 表

セラミックス焼結体	電気抵抗値 ( $\Omega$ )		接着強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
	還元前	還元後	
窒化珪素	$1.3 \times 10^7$	0	550
サイアロン	$1.3 \times 10^7$	0	545
炭化珪素	$1.2 \times 10^7$	0	470
アルミナ	$1.2 \times 10^7$	0	870
ジルコニア	$1.3 \times 10^7$	0	850

##### 実施例 2

酸化亜鉛粉末に代えて亜鉛粉末（粒度 $5\mu\text{m}$ ）を用いた他は、実施例1と同様にしてメタライズ層を形成した。

メタライズ層の耐磨耗性を実施例1と同様にし

た。また、メタライズ層の導電性及び接着強度も、下記第2表に示す通り、極めて優れていることが判った。

第 2 表

セラミックス焼結体	電気抵抗値 ( $\Omega$ )		接着強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
	還元前	還元後	
窒化珪素	$1.8 \times 10^8$	0	520
サイアロン	$1.7 \times 10^8$	0	530
炭化珪素	$1.7 \times 10^8$	0	450
アルミナ	$1.3 \times 10^8$	0	840
ジルコニア	$1.4 \times 10^8$	0	810

(以上)